

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

01.12.2004

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:** 103 53 638.8**Anmeldetag:** 17. November 2003**Anmelder/Inhaber:** BASF Coatings AG, 48165 Münster/DE**Bezeichnung:** Strukturviskose, wässrige Dispersionen, Verfahren
zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**IPC:** C 09 D, C 09 J, C 09 K**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 22. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Brosig".

BEST AVAILABLE COPY
Brosig

Strukturviskose, wässrige Dispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, strukturviskose, wässrige Dispersionen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zu Herstellung von strukturviskosen, wässrigen Dispersionen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen und der mit Hilfe des neuen Verfahrens hergestellten strukturviskosen, wässrigen Dispersionen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für das Lackieren, Verkleben und Abdichten von Karosserien von Fortbewegungsmitteln und Teilen hiervon, Bauwerken und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, industriellen Kleinteilen, mechanischen, optischen und elektronischen Bauteilen, Coils, Container, Emballagen, Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs.

Strukturviskose, wässrige Dispersionen, die feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (A) in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (B) enthalten, sind beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 100 27 292 A 1 oder DE 101 35 997 A 1 bekannt (vgl. hierzu insbesondere DE 100 27 292 A 1, Seite 2, Abs. [0013] bis Seite 3, Abs. [0019], oder DE 101 35 997, Seite 4, Absätze [0034] bis [0041]). Die strukturviskosen, wässrigen Dispersionen werden auch als Pulverslurries bezeichnet. Sie können hervorragend als Beschichtungsstoffe, Klebstoff und Dichtungsmassen, insbesondere als Beschichtungsstoffe, speziell als Pulverslurry-Klarlacke, verwendet werden. Sie können wie Flüssiglacke durch Spritzapplikation appliziert werden. Das Trocknungs- und Härtungsverhalten der resultierenden Schichten gleicht dagegen Pulverlackschichten, d. h., dass die Verfilmung und die Härtung in zwei diskreten Stufen erfolgen. Nicht

zuletzt werden wie bei den Pulverlacken bei der Applikation, der Verfilmung und der Härtung keine flüchtigen organischen Lösemittel freigesetzt. Kurz gesagt, vereinen die Pulverslurries wesentliche Vorteile von Flüssiglacken und Pulverlacken, was sie besonders vorteilhaft macht.

5

Die Pulverslurries können je nach der Glasübergangstemperatur ihrer dimensionsstabilen Partikel (B) sowohl pulverförmig als auch verfilmt vortrocknen.

- 10 Beispielsweise wird durch die Verwendung von UV-stabilen, blockierten, aliphatischen Polyisocyanaten als Vernetzungsmittel (vgl. beispielsweise die deutsche Patentanmeldung DE 101 35 997 A 1) die Glasübergangstemperatur der dimensionsstabilen Partikel (B) abgesenkt. Die betreffenden Pulverslurries trocknen daher manchmal nicht mehr
- 15 pulverförmig, sondern partiell verfilmt vor. Als Folge davon kann die Kochergrenze in den appliziert Schichten unter ein vom Kunden toleriertes Maß absinken, weil schon bei vergleichsweise geringen Schichtdicken Wasserdampfblasen im Film eingeschlossen werden können. Bei der Härtung, insbesondere der thermischen Härtung, wird in solchen Fällen
- 20 das eingeschlossene Wasser verspätet abgegeben und führt dann zu Kochern und andere Oberflächenstörungen. Allerdings haben die aus diesen Pulverslurries hergestellten Klarlackierungen eine hohe Stabilität gegenüber dem Weißanlaufen, d. h. der Weißverfärbung der Klarlackierungen nach der Belastung mit Feuchtigkeit.

25

Um das Problem der Verfilmung bei der Vortrocknung zu vermeiden, können an Stelle der blockierten, aliphatischen Polyisocyanate blockierte, cycloaliphatische Polyisocyanate eingesetzt werden, die die Glasübergangstemperatur der dimensionsstabilen Partikel erhöhen (vgl.

- 30 die deutsche Patentanmeldung DE 198 41 842 A 1). Die betreffenden

Pulverslurries trocknen dann regelmäßig pulverförmig auf, sodass die Bildung von Kochern bei der Härtung der betreffenden applizierten Schichten vermieden wird. Allerdings laufen die resultierenden Klarlackierungen nach der Belastung mit Feuchtigkeit manchmal weiß an.

5

- Beide Probleme können vermieden werden, indem man blockierte, aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate in einem ausgewogenen Mengenverhältnis verwendet (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 100 40 223 A 1). Die Chemikalienbeständigkeit der 10 aus den betreffenden Pulverslurries hergestellten Klarlackierungen kann aber nur dadurch gesteigert werden, dass das Mengenverhältnis von blockiertem, cycloaliphatischem Polyisocyanat zu blockiertem, aliphatischem Polyisocyanat erhöht wird. Dann kommt es aber bei den 15 aus den betreffenden Pulverslurries hergestellten Klarlackierungen wieder vermehrt zu Weißanlaufen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, strukturviskose, wässrige Dispersionen, die feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (A) in einer 20 kontinuierlichen wässrigen Phase (B) enthalten (Pulverslurries), insbesondere Pulverslurry-Klarlacke, bereitzustellen, die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die nach der Applikation, der Vortrocknung und der Härtung, insbesondere der thermischen Härtung, Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, 25 insbesondere Beschichtungen, speziell Klarlackierungen, liefern, die frei von Oberflächenstörungen, insbesondere frei von Kochern, sind, kein Weißanlaufen nach der Belastung mit Feuchtigkeit mehr zeigen und eine erhöhte Chemikalienstabilität haben. Die neuen, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen sollen in einfacher Weise auf der Basis bekannter 30 strukturviskoser, wässriger Dispersionen herstellbar sein und, was die

sonstigen anwendungstechnischen Eigenschaften betrifft, diesen gleichwertig sein oder sie sogar übertreffen.

Dem gemäß wurden die neuen, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen 5 gefunden, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (A), die in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (B) dispergiert sind, wobei die Dispersionen mindestens ein festes Polyurethanpolyol (C) mit cycloaliphatischen Struktureinheiten und einer Glasübergangstemperatur 10 > 15 °C enthalten.

Im Folgenden werden die neuen, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen als »erfindungsgemäße Dispersionen«, bezeichnet.

15 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dispersionen gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen Dispersionen die Nachteile des Standes der Technik 20 nicht mehr länger aufwiesen, sondern nach der Applikation, der Vortrocknung und der Härtung, insbesondere der thermischen Härtung, Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, insbesondere Beschichtungen, speziell Klarlackierungen, lieferten die frei von Oberflächenstörungen, insbesondere frei von Kochern, waren, kein 25 Weißanlaufen nach der Belastung mit Feuchtigkeit mehr zeigten und eine erhöhte Chemikalienstabilität hatten. Die erfindungsgemäßen Dispersionen waren außerdem in einfacher Weise auf der Basis bekannter strukturviskoser, wässriger Dispersionen herstellbar und waren, was die sonstigen anwendungstechnischen Eigenschaften betraf, diesen 30 gleichwertig oder übertrafen sie sogar.

Der erfindungswesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Dispersionen ist mindestens ein, insbesondere ein, festes, insbesondere bei Raumtemperatur (23 °C) festes, Polyurethanpolyol (C) mit 5 cycloaliphatischen Struktureinheiten und einer Glasübergangstemperatur > 15 °C, bevorzugt > 30 °C und insbesondere > 40 °C.

Das feste Polyurethanpolyol (C) enthält vorzugsweise mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei, besonders bevorzugt mindestens vier und 10 insbesondere mindestens fünf cycloaliphatische Struktureinheiten.

Das feste Polyurethanpolyol (C) kann mehr als zwei Hydroxylgruppen enthalten. Vorzugsweise enthält es zwei Hydroxylgruppen, d. h. das feste Polyurethanpolyol (C) ist ein Diol. Es kann verzweigt, sternförmig, 15 kammförmig oder linear sein. Vorzugsweise ist es linear. Vorzugsweise sind die Hydroxylgruppen terminale Hydroxylgruppen.

Vorzugsweise sind die cycloaliphatische Struktureinheiten Cycloalkandiyl-Reste, insbesondere mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise 20 werden die Cycloalkandiyl-Reste aus der Gruppe, bestehend aus Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopantan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diyl, Cycloheptan-1,4-diyl, Norbornan-1,4-diyl, Adamantan-1,5-diyl, Decalin-diyl, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl, 1-Methylcyclohexan-2,6-diyl, Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diyl oder 1,4- 25 Dicyclohexylhexan-4,4"-diyl, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, ausgewählt.

Das feste Polyurethanpolyol (C) kann flexibilisierende Struktureinheiten, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren 30 Glasübergangstemperatur Tg erniedrigen, in untergeordneten Mengen

- enthalten. »Untergeordnete Mengen« bedeutet, dass die flexibilisierenden Struktureinheiten in einer solchen Menge vorhanden sind, dass die Glasübergangstemperatur des betreffenden Polyurethans (C) nicht unter 15 °C, vorzugsweise nicht unter 30 °C und insbesondere nicht unter 40 °C 5 absinkt. Beispiele geeigneter flexibilisierender Struktureinheiten sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 101 29 970 A 1, Seite 8, Abs. [0064], bis Seite 9, Abs. [0072], bekannt.
- Vorzugsweise ist das feste Polyurethanpolyol (C) im Wesentlichen oder 10 völlig frei von aromatischen Struktureinheiten. »Im Wesentlichen frei« bedeutet, dass das feste Polyurethanpolyol (C) aromatische Struktureinheiten in einer Menge enthält, die die anwendungstechnischen Eigenschaften nicht prägen, insbesondere die UV-Stabilität des Polyurethanpolyols (C) nicht nachteilig beeinflussen.
- Vorzugsweise ist das feste Polyurethanpolyol (C) hydrophob, d. h., es hat 15 die Neigung, in einem flüssigen Zweiphasensystem aus einer unpolaren organischen Phase und einer wässrigen Phase die wässrige Phase zu verlassen und sich überwiegend in der organischen Phase anzusammeln.
- Bevorzugt enthält das feste Polyurethanpolyol (C) daher auch keine oder nur eine kleine Anzahl von seitenständigen, hydrophilen, funktionellen Gruppen, wie (potenziell) ionische Gruppe oder Poly(oxyalkylen)gruppen.
- Das feste Polyurethanpolyol (C) kann mit Hilfe der üblichen und 25 bekannten Verfahren der Polyurethanchemie hergestellt werden. Vorzugsweise wird es aus Polyisocyanaten, vorzugsweise Diisocyanaten, insbesondere cycloaliphatischen Diisocyanaten, und Polyolen, vorzugsweise Diolen, insbesondere cycloaliphatischen Diolen, in Lösung in organischer Lösung hergestellt.

Insbesondere werden cycloaliphatische Diisocyanate und/oder cycloaliphatische Diole verwendet, die die vorstehend beschriebenen cycloaliphatischen Struktureinheiten enthalten.

- 5 Beispiele für geeignete cycloaliphatische Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-
- 10 Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-
- 15 Diisocyanatocyclohexan oder Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat (H12-MDI), insbesondere Isophorondiisocyanat und H12-MDI.

- Beispiele für geeignete cycloaliphatische Diole sind Cyclobutan-1,3-diol, Cyclopentan-1,3-diol, Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol, Cycloheptan-1,4-diol, Norbornan-1,4-diol, Adamantan-1,5-diol, Decalin-diol, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diol, 1-Methylcyclohexan-2,6-diol, Cyclohexandimethanol, Dicyclohexylmethan-4,4'-diol, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diol oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4"-diol, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diol oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diol.
- 25 Für die Herstellung des festen Polyurethanpolyols (C) können noch aliphatische Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate, und/oder Polyole, insbesondere Diole, die die vorstehend beschriebenen flexibilisierenden Struktureinheiten enthalten, in im vorstehend Sinne untergeordneten Mengen eingesetzt werden. Sie werden beispielsweise in
- 30

der deutschen Patentanmeldung DE 101 29 970 A 1, Seite 9, Abs. [0074], und der die Seiten 10 und 11 übergreifende Abs. [0098], beschrieben.

- Vorzugsweise enthält die organische Lösung mindestens ein inertes,
- 5 vorzugsweise niedrig siedendes, organisches Lösungsmittel, das unter den Bedingungen der Herstellung des festen Polyurethans (C) weder mit den Polyisocyanaten noch mit den Polyolen reagiert. Beispiele geeigneter organischer Lösemittel sind aus dem Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W.
- 10 Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, bekannt.

Das Molverhältnis von Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten, zu Polyolen, insbesondere Diolen, kann breit variieren. Wesentlich ist, dass die Polyole in Überschuss eingesetzt werden, sodass Hydroxylgruppen-terminierte Polyurethan (C) gebildet werden. Vorzugsweise wird das Molverhältnis so gewählt, dass das Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen bei 1,1 : 1 bis 2 : 1, insbesondere 1,3 : 1 bis 1,6 : 1 liegt.

- Vorzugsweise wird die Umsetzung der Polyisocyanate, insbesondere der
- 20 Diisocyanate, mit den Polyolen insbesondere den Diolen, in der Gegenwart üblicher und bekannter Katalysatoren, insbesondere zinnhaltiger Katalysatoren wie Dibutylzinnndilaurat, durchgeführt.

- Das feste Polyurethanpolyol (C) ist in den erfindungsgemäßen
- 25 Dispersionen vorzugsweise in einer Menge von, jeweils bezogen auf eine erfindungsgemäße Dispersion, 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% enthalten. Dabei kann es als separate dispergierte Phase (C) neben den dimensionsstabilen Partikeln (A) vorliegen. Oder aber ein Teil des festen Polyurethanpolyols (C) liegt in
- 30 den dimensionsstabilen Partikeln (A) und der andere Teil als separate

dispergierte Phase (C) vor. Vorzugsweise ist die gesamte Menge des festen Polyurethanpolyols (C) in den dimensionsstabilen Partikeln (A) enthalten.

- 5 Die weiteren wesentlichen Bestandteile der erfindungsgemäßen Dispersionen sind die festen und/oder hochviskosen, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabilen Partikel (A), wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 2, Absätze [0013] bis [0015], definiert sind.

10

Vorzugsweise sind sie in der erfindungsgemäßen Dispersion in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, und insbesondere 30 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf die erfindungsgemäße Dispersion, enthalten. Vorzugsweise

- 15 weisen sie die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 3, Absätze [0017] und [0018], beschriebenen Teilchengrößen sowie die auf Seite 3, Absatz [0019], angegebenen Lösemittelgehalte auf.

- Die stoffliche Zusammensetzung der Partikel (A) kann sehr breit variieren
- 20 und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Beispiele geeigneter stofflicher Zusammensetzungen sind aus den deutschen Patentanmeldungen

- 25
- DE 196 13 547 A 1, Spalte 1, Zeile 50, bis Spalte 3, Zeile 52;
 - DE 198 41 842 A 1, Seite 3, Zeile 45, bis Seite 4, Zeile 44;
 - DE 199 59 923 A 1, Seite 4, Zeile 37, bis Seite 10, Zeile 34, und Seite 11, Zeilen 10 bis 36; und

30

12. November 2003

- DE 100 27 292 A 1, Seite 6, Abs. [056], bis Seite 12, Abs. [0099].

bekannt.

- 5 Die erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzten dimensionsstabilen Partikel (A) enthalten außer den vorstehend beschriebenen, üblichen und bekannten Bestandteilen auch noch mindestens ein, insbesondere ein, erfindungsgemäß zu verwendendes festes Polyurethan (C), vorzugsweise in einer Menge, dass der
- 10 vorstehend beschriebene Gehalt der erfindungsgemäßen Dispersionen an (C) resultiert.

- Als kontinuierliche wässrige Phase (B) sind alle wässrigen Phasen geeignet, wie sie üblicherweise für die Herstellung von Pulverslurries verwendet werden. Beispiele geeigneter wässriger Phasen (B) werden in der deutschen Patentanmeldung DE 101 26 649 A 1, Seite 12, Abs. [0099], i. V. m. Seite 12, Abs. [0110], bis Seite 16, Abs. [0146], oder der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 547 A 1, Spalte 3, Zeile 66, bis Spalte 4, Zeile 45, beschrieben. Insbesondere enthält die wässrige Phase
- 15 (B) die in der deutschen Patentanmeldung DE 198 41 842 A 1, Seite 4, Zeile 45, bis Seite 5, Zeile 4, beschriebenen Verdicker, durch die das dort erläuterte strukturviskose Verhalten der erfindungsgemäßen Dispersionen eingestellt werden kann. Darüber hinaus kann die wässrige Phase (B) auch noch mindestens einen Zusatzstoff enthalten, wie er beispielsweise
 - 20 in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 11, Abs. [0097], bis Seite 12, Abs. [0099], beschrieben wird.

- Methodisch bietet die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen keine Besonderheiten, sondern kann mit Hilfe der üblichen und bekannten
- 25 Verfahren des Standes der Technik erfolgen. Dabei werden die

vorstehend beschriebenen, dimensionsstabilen Partikel (A) in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (B) dispergiert, wobei man das feste Polyurethanpolyol (C) vorzugsweise mit dem oder den übrigen Bestandteil(en) der dimensionsstabilen Partikel (A) vermischt und die

- 5 resultierende Mischung in der wässrigen Phase (B) dispergiert.

Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Dispersionen hergestellt werden, indem aus den Bestandteilen der dimensionsstabilen Partikel (A) durch Extrusion und Vermahlen zunächst ein Pulverlack (A) hergestellt

- 10 wird, der in Wasser oder einer wässrigen Phase (B) nass vermahlen wird, wie dies beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 196 13 547 A 1, DE 196 18 657 A 1, DE 198 14 471 A 1 oder DE 199 20 141 A 1 beschrieben wird.

- 15 Die erfindungsgemäßen Dispersionen können auch mit Hilfe des so genannten Sekundärdispersionsverfahrens hergestellt werden, bei dem die Bestandteile der Partikel (A) sowie Wasser in einem organischen Lösemittel emulgiert werden, wodurch eine Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser resultiert, wonach das organische Lösemittel hieraus entfernt wird,

- 20 wodurch sich die emulgierten Tröpfchen verfestigen, wie dies beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 198 41 842 A 1, DE 100 01 442 A 1, DE 100 55 464 A 1, DE 101 35 997 A 1, DE 101 35 998 A 1 oder DE 101 35 999 A 1 beschrieben wird.

- 25 Außerdem können die erfindungsgemäßen Dispersionen mit Hilfe des so genannten Primärdispersionsverfahren hergestellt werden, bei dem olefinisch ungesättigte Monomere in einer Emulsion polymerisiert werden, wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 59 923 A 1 beschrieben wird. Zusätzlich zu den dort beschriebenen

Bestandteilen, enthält die Emulsion erfindungsgemäß mindestens eines der vorstehend beschriebenen Polyurethanpolyole (C).

- Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Dispersionen mit Hilfe des
- 5 so genannten Schmelzeemulgierverfahrens hergestellt werden, bei dem eine Schmelze der Bestandteile der Partikel (A) in eine Emulgierzvorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und Stabilisatoren gegeben wird und die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert wird, wie dies beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen
- 10 DE 100 06 673 A 1, DE 101 26 649 A 1, DE 101 26 651 A 1 oder DE 101 26 652 A 1 beschrieben wird.

Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Dispersionen nach dem Sekundärdispersionsverfahren hergestellt.

- 15 Die erfindungsgemäßen Dispersionen eignen sich hervorragend als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen. Dabei sind sie hervorragend für das Lackieren, Verkleben und Abdichten von Karosserien von Fortbewegungsmitteln und Teilen hiervon, Bauwerken
- 20 und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, industriellen Kleinteilen, mechanischen, optischen und elektronischen Bauteilen, Coils, Container, Emballagen, Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs geeignet.
- 25 Bevorzugt werden sie als Beschichtungsstoffe, besonders bevorzugt als Pulverslurry-Klarlacke, eingesetzt. Insbesondere eignen sie sich zur Herstellung Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen insbesondere nach dem Nass-in-nass-Verfahren, wie dies beispielsweise in der deutschen

Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 13, Abs. [0109], bis Seite 14, Abs. [0118], beschrieben wird.

- Wie die üblichen und bekannten Pulverslurries können auch die 5 erfindungsgemäßen Dispersionen mit Hilfe üblicher und bekannter Spritzapplikationsverfahren auf die betreffenden Substrate appliziert werden, wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 14, Absätze [0121] bis [0126], beschrieben wird.
- 10 Die jeweils angewandten Härtungsverfahren richten sich nach der stofflichen Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Dispersionen und können beispielsweise, wie in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 292 A 1, Seite 14, Abs. [0128], bis Seite 15, Abs. [0136], beschrieben, durchgeführt werden.
- 15 Bei allen Anwendungen liefern die applizierten erfindungsgemäßen Dispersionen nach ihrer Härtung Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, die auch bei hohen Schichtdicken keine Oberflächenstörungen, insbesondere keine Kocher, aufweisen, kein 20 Weißanlaufen nach der Belastung mit Feuchtigkeit mehr zeigen und eine hervorragende Chemikalienstabilität haben. Darüber hinaus können die Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen völlig problemlos überlackiert werden, was beispielsweise für die Autoreparaturlackierung von besonderer Bedeutung ist.
- 25
- Beispiele und Vergleichsversuche**
- Herstellbeispiel 1**
- 30 **Die Herstellung eines Lösungspolyacrylatharzes**

- 442,84 Teile Methylmethyketon (MEK) wurden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Zu der Vorlage wurden bei 80°C binnen 4 h über zwei getrennte Zulaufbehälter der Initiator, bestehend aus 47,6
- 5 Teilen TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) und 33,5 Teilen MEK, und die Monomerenmischung, bestehend aus 183,26 Teilen tert.-Butylacrylat, 71,4 Teilen n-Butylmethacrylat, 95,2 Teilen Cyclohexylmethacrylat, 121,38 Teilen Hydroxyethylmethacrylat und 4,76 Teilen Acrylsäure, zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde noch für weitere 1,5 h bei 80°C gehalten.
- 10 Anschließend wurden im Vakuum wurden bei 500 mbar ein Teil der flüchtigen Komponenten der Reaktionsmischung während 5 h abgezogen, bis der Festkörpergehalt bei 70 Gew.-% lag. Danach ließ man auf 50°C erkalten und trug die Harzlösung aus.
- 15 Die Harzlösung wies die folgenden Kennzahlen auf:
- Festkörper: 70,2% (1 h bei 130°C)
Viskosität: 4,8 dPas (Platte-Kegel-Viskosimeter, bei 23°C; 55%-ige Lösung, mit Xylol verdünnt)
- 20 Säurezahl: 43,4 mg KOH/g Festharz

Herstellbeispiel 2

- 25 Die Herstellung eines blockierten cycloaliphatischen Polyisocyanats als Vernetzungsmittel
- 837 Teile Isophorondiisocyanat wurden in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und mit 0,1 Teilen Dibutylzinnndilaurat versetzt.
- 30 Sodann ließ man eine Lösung aus 168 Teilen Trimethylolpropan und 431

- Teilen Methylethylketon langsam zulaufen. Durch die exotherme Reaktion stieg die Temperatur an. Nachdem 80°C erreicht waren, wurde die Temperatur durch äußere Kühlung konstant gehalten, und der Zulauf wurde gegebenenfalls leicht gedrosselt. Nach Ende des Zulaufs hielt man
- 5 noch für ca. 1 Stunde auf dieser Temperatur, bis der Isocyanatgehalt des Festkörpers 15,7 % (bezogen auf NCO-Gruppen) erreicht hatte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 40°C gekühlt, und es wurde eine Lösung von 362 Teilen 3,5-Dimethylpyrazol in 155 Teilen Methylethylketon innerhalb 30 Minuten zugegeben. Nachdem das
- 10 Reaktionsgemisch sich durch die Exothermie auf 80°C erwärmt hatte, hielt man die Temperatur für 30 Minuten konstant, bis der NCO-Gehalt auf kleiner 0,1% abgesunken war. Sodann fügte man 47 Teile n-Butanol zu der Reaktionsmischung hinzu, hielt für weitere 30 Minuten bei 80°C und trug sie nach kurzer Kühlung aus.
- 15 Das Reaktionsprodukt wies einen Festkörpergehalt von 69,3% (1h bei 130°C) auf.
- 20 **Herstellbeispiel 3**
- Die Herstellung eines blockierten aliphatischen Polyisocyanats als Vernetzungsmittel
- 25 534 Teile Desmodur® N 3300 (handelsübliches Trimeres von Hexamethylendiisocyanat der Firma Bayer AG) und 200 Teile MEK wurden vorgelegt und auf 40°C erwärmt. Anschließend gab man unter Kühlung 100 Teile 3,5-Dimethylpyrazol hinzu, wonach eine exotherme Reaktion eintrat. Nach dem Abklingen der Exothermie wurden unter Kühlung weitere 100 Teile 3,5-Dimethylpyrazol hinzugegeben. Nach dem
- 30 erneuten Abklingen der Exothermie wurden noch weitere 66 Teile 3,5

Dimethylpyrazol hinzugegeben. Anschließend wurde die Kühlung langsam gestoppt, worauf sich die Reaktionsmischung langsam auf 80°C erwärmte. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur gehalten, bis ihr Isocyanatgehalt auf < 0,1% gesunken war. Anschließend wurde das

5 Reaktionsprodukt abgekühlt und ausgetragen.

Das blockierte Polyisocyanat wies einen Festkörpergehalt von 80 Gew.-% (1 h bei 130°C) und eine Viskosität von 3,4 dPas (70%-ig in MEK; Plattekugel-Viskosimeter bei 23°C) auf.

10

Herstellbeispiele 4 bis 9

Die Herstellung der Polyurethandiole (C 1) bis (C 6)

15 Die Polyurethandiole (C 1) (Herstellbeispiel 4) bis (C 6) (Herstellbeispiel 9) wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt.

Dicyclohexylmethandiisocyanat und mindestens ein Diol wurden unter Inertgas in dem gewünschten Molverhältnis in Methylethyliketon gelöst, 20 sodass ein Festkörpergehalt der Lösung von 65 bis 70 Gew.-% resultierte. Es wurde Dibutylzinndilaurat in einer Menge von 0,07 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde solange unter Röhren am Rückfluss erhitzt bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen unter die Nachweisgrenze gesunken war. Die Tabelle 1 25 gibt einen Überblick über die eingesetzten Ausgangsprodukte und ihre Mengen.

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen wurden die festen Polyurethanpolyole (C 1) bis (C 6) isoliert. Die 30 Glasübergangstemperaturen wurden mit Hilfe der

12. November 2003

Differentialthermoanalyse (DSC) bestimmt. Sie finden sich ebenfalls in der Tabelle 1.

5 **Tabelle 1: Die Herstellung der Polyurethanpolyole (C 1) bis (C 6) und ihre Glasübergangstemperaturen**

Ausgangsprodukt Molverhältnisse

		Herstellbeispiel/Polyurethanpolyol (C):					
		4/C 1	5/C 2	6/C 3	7/C 4	8/C 5	9/C 6
10	H12-MDI	3	3	3	3	3	2
15	DEOD	4	3	2	1	-	-
	CHDM	-	1	2	3	-	3
20	12-HSA	-	-	-	-	4	-
	Glasübergangs-temperatur (°C)	48	49	65	72	19	62

25 H12-MDI Dicyclohexylmethandiisocyanat;

DEOD Diethyloctan-1,5-diol;

CHDM Cyclohexyldimethanol;

12-HSA 12-Hydroxystearylalkohol

Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsversuch V 1

5 Die Herstellung von Pulverklarlacken

Vergleichsversuch V 1:

- Der Vergleichsversuch V 1 wurde, wie in der deutschen Patentanmeldung DE 100 40 223 A 1, Beispiel 1, Seite 8, Abs. [0103], bis Seite 9, Abs. 10 [0104], beschrieben, durchgeführt:
- 321,4 Teile der Bindemittellösung gemäß dem Herstellbeispiel 1, 57,9 Teile der Vernetzungsmittellösung gemäß Herstellbeispiel 2 (Basis: Isophorondiisocyanat) und 120,7 Teile der Vernetzungsmittelslösung 15 gemäß Herstellbeispiel 3 (Basis: Hexamethylendiisocyanat) wurden bei Raumtemperatur in einem offenen Rührgefäß 15 min lang unter Rühren vermischt. Man fügte sodann 7,2 Teile Cyagard® 1164 (UV-Absorber der Firma Cytec), 2,2 Teile Tinuvin® flüssig 123 (sterisch gehindertes Amin „HALS“ der Firma Ciba Geigy), 3 Teile N,N-Dimethylethanolamin 1,8 Teile 20 Benzoin und 0,6 Teile Dibutylzinnldaurat hinzu und rührte für weitere 2 h bei Raumtemperatur. Sodann verdünnte man die Mischung mit 225,7 Teilen deionisiertem Wasser in kleinen Portionen. Nach einer Zwischenpause von 15 min. wurden weitere 260 Teile deionisiertes Wasser zugegeben. Es bildete sich eine Emulsion mit einem 25 theoretischen Festkörpergehalt von 37%.

Die Emulsion wurde mit 283 Teilen deionisiertem Wasser verdünnt, und es wurde am Rotationsverdampfer unter Vakuum die gleiche Menge eines Gemisches aus flüchtigen organischen Lösemitteln und Wasser

abgezogen bis der Festkörpergehalt wieder bei 37 Gew.-% lag (1 h bei 130°C), wodurch eine Slurry resultierte.

Zur Einstellung des gewünschten Viskositätsverhaltens wurden zu 1.000

- 5 Teilen der Slurry 22,6 Teile Acrysol® RM-8W (handelsüblicher Verdicker der Firma Rohm & Haas) und 6,5 Teile Viscalex® HV 30 (handelsüblicher Verdicker der Firma Allied Colloids) hinzu gegeben. Die resultierende Pulverklarlack-Slurry wies die folgenden Kennzahlen auf:
- 10 Festkörper (1 h bei 130 °C): 36,6%
Partikelgröße: 6,4 µm (D.50; Laserbeugungsmessgerät der Firma Malvern)
Viskositätsverhalten:
1.920 mPas bei einer Scherrate von 10 s⁻¹
15 760 mPas bei einer Scherrate von 100 s⁻¹
230 mPas bei einer Scherrate von 1000 s⁻¹

Beispiele 1 bis 6:

Für die Beispiele 1 bis 6 wurde der Vergleichsversuch V 1 wiederholt, mit

- 20 dem Unterschied, dass bei jedem Beispiel 94,3 Gewichtsteile, entsprechend jeweils 20 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, jeweils eines der Polyurethanpolyole (C) zugesetzt wurden. Dabei wurde bei
- Beispiel 1 das Polyurethanpolyol (C 1) des Herstellbeispiels 4,
 - Beispiel 2 das Polyurethanpolyol (C 2) des Herstellbeispiels 5,
 - Beispiel 3 das Polyurethanpolyol (C 3) des Herstellbeispiels 6,
 - 25 - Beispiel 4 das Polyurethanpolyol (C 4) des Herstellbeispiels 7,
- 30

- Beispiel 5 das Polyurethanpolyol (C 5) des Herstellbeispiels 8 und bei
 - 5 - Beispiel 6 das Polyurethanpolyol (C 6) des Herstellbeispiels 9
- zugesetzt. Es wurden jeweils solche Mengen an Wasser und Verdickern zugesetzt, dass derselbe Festkörpergehalt, dieselbe Partikelgröße und dasselbe Viskositätsverhalten wie bei dem Pulverslurry-Klarlack des
- 10 Vergleichsversuchs V 1 resultierten.

Die Pulverslurry-Klarlacke der Beispiele 1 bis 6 und des Vergleichsversuchs V 1 waren lagerstabil; gegebenenfalls anfallende geringfügige Mengen an Sedimenten konnten sehr leicht wieder

15 aufgerührt werden. Außerdem ließen sie sich problemlos durch Spritzapplikation verarbeiten und trockneten auf den Substraten, ohne zu verfilmen, auf.

- Beispiele 7 bis 12 und Vergleichsversuch V 2**
- 20
- Die Herstellung von Klarlackierungen aus den Pulverslurry-Klarlacken der Beispiele 1 bis 6 und des Vergleichsversuchs V 1**

Zur Applikation der Pulverslurry-Klarlacke wurde ein so genannter

25 integrierter Aufbau vorbereitet. Dazu wurde auf mit handelsüblichem Elektrotauchlack kathodisch beschichteten Stahltafeln mit einer Becherpistole zunächst eine Funktionsschicht (Ecoprime® Meteorgrau; BASF Coatings AG) appliziert. Nach 5-minütigem Ablüften bei Raumtemperatur wurde auf diese Schicht in gleicher Weise ein schwarzer

30 Wasserbasislack der BASF Coatings AG appliziert und anschließend für 5

min bei 80°C vorgetrocknet. Nach Abkühlen der Tafeln wurden in gleicher Weise die Pulverslurry-Klarlacke appliziert. Hiernach ließ man die Tafeln zunächst 5 min ablüften und anschließend 15 min lang bei 40°C vortrocknen. Die Pulverslurry-Klarlackschichten trockneten pulverförmig 5 auf und verfilmten nicht. Dann wurden sie für 30 min bei 145°C eingearbeitet.

Dabei wurde bei

- 10 - Beispiel 7 den Pulverslurry-Klarlack des Beispiels 1,
 - Beispiel 8 den Pulverslurry-Klarlack des Beispiels 2,
 - Beispiel 9 den Pulverslurry-Klarlack des Beispiels 3,
 - 15 - Beispiel 10 den Pulverslurry-Klarlack des Beispiels 4,
 - Beispiel 11 den Pulverslurry-Klarlack des Beispiels 5,
 - 20 - Beispiel 12 den Pulverslurry-Klarlack des Beispiels 6 und bei
 - Vergleichsversuch V 2 den Pulverslurry-Klarlack des Vergleichsversuchs V 1
- 25 eingesetzt,

Es resultierten Mehrschichtlackierungen in dem Farbton Schwarz. Die applizierten Nassschichten waren so gewählt, dass nach dem Einbrennen die Trockenschichtdicken für die Funktionsschicht und die Basislackierung

12. November 2003

jeweils bei 15 µm lagen. Die Klarlackierungen hatten eine Schichtdicke von 44 bis 48 µm.

Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Tests und die 5 hierbei erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 2: Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Klarlackierungen der Beispiele 7 bis 12 und des Vergleichsversuchs V 2

5	Eigenschaften	Beispiele:						Vergl.
		7	8	9	10	11	12	
10	Glanz (20 °) ^{a)}	85	85	84	85	85	83	84
Visuelle Beurteilung:								
15	Aussehen ^{b)}	br.	br.	gl.	br	gl.	br.	gl.
15	Verlauf (Note) ^{c)}	1	2	1	1	2	1	2
20	Kocher ^{d)}	k.	k.	k.	k.	k.	k.	k.
20	Mudcracking ^{e)}	k.	k.	k.	k.	k.	k.	k.
Weißanlaufen im Heißwassertest ^{e)} k.								
25	Chemikalien-Beständigkeit ^{f)}							
	H ₂ SO ₄ 1%-ig	55	54	56	55	54	56	50
30	Pankreatin	57	58	57	59	58	58	54
	Baumharz	48	48	47	48	48	48	43

Wasser	> 70	> 70	> 70	> 70	> 70	> 70	60
--------	------	------	------	------	------	------	----

- a) Meßgerät, Hersteller Fa. Byk;
5
b) b. = brillant; gl. = glänzend;
c) Note 1 = sehr gut; Note 2 = gut;
10 d) k. = keine;
e) k. = kein;
f) Messung mittels Gradientenofen, Hersteller Fa. Byk. Der
15 Zahlenwert gibt die untere Temperatur an, ab der auf der Klarlackierung aufgetragene Tropfen der entsprechenden Substanz sichtbare Spuren hinterlassen;

Die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse untermauern, dass -
20 ausgehend von einem bereits sehr hohem Niveau - die Chemikalienbeständigkeit der Klarlackierungen des Standes der Technik weiter gesteigert werden konnte, ohne dass der optische Gesamteindruck und die Beständigkeit gegenüber Weißanlaufen vermindert wurden.

Patentansprüche

1. Strukturviskose, wässrige Dispersionen, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel (A), die in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (B) dispergiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersionen mindestens ein festes Polyurethanpolyol (C) mit cycloaliphatischen Struktureinheiten und einer Glasübergangstemperatur > 15 °C enthalten.
10
2. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Polyurethanpolyol (C) eine Glasübergangstemperatur > 30 °C hat.
- 15 3. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Polyurethanpolyol (C) ein Diol ist.
- 20 4. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Polyurethanpolyol (C) linear ist.
25
5. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die cycloaliphatischen Struktureinheiten sind Cycloalkandiyl-Reste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen sind.
- 30 6. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Cycloalkandiyl-Reste aus der Gruppe, bestehend aus Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopantan-1,3-diyl,

- Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diyl, Cycloheptan-1,4-diyl, Norbornan-1,4-diyl, Adamantan-1,5-diyl, Decalin-diyl, 3,3,5-Trimethylcyclohexan-1,5-diyl, 1-Methylcyclohexan-2,6-diyl,
5 Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diyl oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4"-diyl, insbesondere 3,3,5-Trimethylcyclohexan-1,5-diyl oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, ausgewählt sind.
7. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche
10 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Polyurethanpolyol (C) im Wesentlichen oder völlig frei von aromatischen Struktureinheiten ist.
8. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche
15 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie das feste Polyurethanpolyol (C), bezogen auf den Festkörper einer Dispersion, in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% enthalten.
9. Strukturviskose, wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche
20 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Polyurethanpolyol (C) in den dimensionsstabilen Partikeln (A) vorliegt.
10. Verfahren zur Herstellung der strukturviskosen, wässrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 durch Dispergieren von festen und/oder hochviskosen, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabilen Partikeln (A) in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (B), dadurch gekennzeichnet, dass man das feste Polyurethanpolyol (C) mit dem oder den übrigen Bestandteil(en) der dimensionsstabilen Partikel
25

- (A) vermischt und die resultierende Mischung in der wässrigen Phase (B) dispergiert.
11. Verwendung der strukturviskosen, wässrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 und der mit Hilfe des Verfahrens gemäß Anspruch 10 hergestellten, strukturviskosen, wässrigen Dispersionen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.
- 10 12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen dem Lackieren, Verkleben und Abdichten von Karosserien von Fortbewegungsmitteln und Teilen hiervon, Bauwerken und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, industriellen Kleinteilen, mechanischen, optischen und elektronischen Bauteilen, Coils, Container, Emballagen, Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs dienen.
- 15

Zusammenfassung

Strukturviskose, wässrige Dispersionen, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen 5 dimensionsstabile Partikel (A), die in einer kontinuierlichen wässrigen Phase (B) dispergiert sind, wobei die Dispersionen mindestens ein festes Polyurethanpolyol (C) mit cycloaliphatischen Struktureinheiten und einer Glasübergangstemperatur > 15 °C enthalten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

10

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/052919

International filing date: 08 November 2004 (08.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 103 53 638.8
Filing date: 17 November 2003 (17.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 26 January 2005 (26.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.